COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 AOUT 1898,

PRÉSIDENCE DE M. WOLF.

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Observations de la planète* 1898, *DQ* (*Witt* 1898, *août* 14), *faites à l'Observatoire de Paris* (*équatorial de la tour de l'Ouest*). Note de M. **Jean Mascart**.

Dates 1898.	Étoiles.	Grandeurs.	✱ — ★. ΔR.	✱ — ★. ΔD.	Nombre de comparaisons.
			m s	′ ″	
Août 18....	*a*	9,7	−0.33,21	+1.12,1	4: 4
18....	*a*	9,7	−0.36,46	+0.15,3	4: 4
19....	*b*	10,0	+2.14,25	−0. 4,1	9:12
19....	*b*	10,0	+2.11,08	−0.10,6	12: 4
20....	*b*	10,0	+0.38,33	+0.18,7	4: 4
20....	*b*	10,0	+0.34,42	+0.17,0	4: 4

Positions des étoiles de comparaison.

Dates 1898.	Étoiles.	Asc. droite moyenne 1898,0.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne 1898,0.	Réduction au jour.	Autorités.
		h m s	s	° ′ ″	″	
Août 18.	*a* 5753 BD — 6°	21.19.44,14	+4,42	—6.21.18,5	+19,8	Rapportée à (*c*)
19.	*b* 5738 BD — 6	21.14.53,75	+4,42	—6.20. 4,3	+19,5	11481 Munich$_2$
20.	*b* 5738 BD — 6	21.14.53,75	+4,42	—6.20. 4,3	+19,6	Id.
	c 5757 BD — 6	21.21.12,86	»	—6.26.33,5	»	430 W$_1$, 21^h

L'étoile (*a*) a été rapportée à l'étoile (*c*) avec l'équatorial et l'on a trouvé ainsi :

$\star a - \star c$: $\Delta Æ = -1^m 28^s,72$; $\Delta \mathbb{D} = +5' 15'',0$ 9:6 comparaisons.

Positions apparentes de la planète.

Dates. 1898.	Temps moyen de Paris.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parallaxe.
	h m s	h m s		° ′ ″	
Août 18....	9.42. 3	21.19.15,35	$\bar{1},250_n$	—6.20.46,6	0,855
18....	10.22.24	21.19.12,10	$\bar{1},056_n$	—6.20.43,4	0,858
19....	12.23.43	21.17.12,42	$\bar{1},005$	—6.19.48,9	0,858
19....	13. 7.23	21.17. 9,25	$\bar{1},234$	—6.19.55,4	0,856
20....	9.33.32	21.15.36,50	$\bar{1},239_n$	—6.19.26,0	0,855
20....	10.24.32	21.15.32,59	$\bar{2},961_n$	—6.19.27,7	0,858

Remarques. — La planète est de grandeur 10,5 environ.

Les observations du 19 ont été faites par ciel brumeux et avec des images ondulantes.

MÉCANIQUE. — *Sur les groupes continus de mouvements d'une variété quelconque.* Note de M. G. Ricci, présentée par M. Darboux.

« J'appelle *mouvements sans déformation* d'une variété quelconque V tous les mouvements des points de V qui ne produisent aucune altération dans leurs distances réciproques; par d'autres mots toutes les transformations de V qui changent en elle-même l'expression du carré de son élément linéaire.

» Je vais donner la solution du problème suivant : *Une famille* (¹) *de*

(¹) Dans une variété V à n dimensions, je désignerai ici par le nom de *famille* tout ensemble de variétés à m dimensions (étant $m < n$) contenues dans V et telles que, pour chaque point de V, il passe une et une seule variété de la famille.

lignes l étant donnée dans une variété quelconque V, *reconnaître s'il existe un groupe continu de mouvements sans déformation de* V, *qui aient les lignes l comme trajectoires.*

» On sait qu'on peut toujours regarder la variété V comme faisant partie d'un espace plan doué d'un nombre suffisamment grand de dimensions. En me rapportant à un tel espace, j'appelle *courbure géodésique* de toute ligne conduite dans la variété V un certain vecteur, qui est identiquement nul si la ligne est géodésique, et qui est normal à la ligne et déterminé en chaque point de la ligne en tout autre cas ([1]). Si les lignes d'une certaine famille ne sont pas géodésiques, le vecteur, qui, pour chaque point P de V, représente la courbure géodésique de la ligne qui passe par P et qui appartient à la famille, enveloppe une nouvelle famille de lignes que j'appellerai *famille des lignes de courbure géodésique* de la famille donnée.

» Cela étant posé, on a le théorème suivant :

» *Une famille de lignes l étant donnée dans une variété quelconque* V *à n dimensions, pour l'existence d'un groupe continu de mouvements sans déformations de* V *ayant les lignes l comme trajectoires il faut et il suffit :*

» *a. Que la famille des lignes de courbure géodésique de la famille l soit normale à une famille de variétés à n* — 1 *dimensions;*

» *b. Que les racines d'une certaine équation algébrique du degré n* — 1 *soient toutes égales entre elles;*

» *Si la variété* V *est plane et si la famille l est normale à une famille de variétés à n* — 1 *dimensions, les racines dont il s'agit ne sont que les inverses des rayons principaux de courbure de ces variétés;*

» *c. Que les lignes de courbure géodésique de toute famille normale à l soient aussi normales à l.* »

PHYSIQUE. — *Températures de fusion de quelques corps à des pressions élevées* ([2]). Note de M. E. Mack, présentée par M. Lippmann.

« L'appareil qui a permis d'étudier la naphtaline jusqu'à 150°,6 et 2140 atmosphères est composé d'un manomètre à piston libre, d'un com-

---

([1]) Voir Ricci, *Dei sistemi di congruenre ortogonali in una varieta qualunque* (*Memorie della R. Accademia dei Lincei*, 5e série, vol. II, p. 298).

([2]) Travail fait au laboratoire des Recherches physiques de la Faculté des Sciences de Paris.

presseur à piston mû par une vis et d'un réservoir de 1cc environ, dans lequel la naphtaline est enfermée sur du mercure. Ces trois organes, construits en acier, sont reliés par des tubes d'acier fin, de manière à constituer un seul espace clos, exactement rempli de liquides.

» Le réservoir de naphtaline est placé dans un bain d'huile dont la température peut être maintenue très invariable à l'aide d'un second bain concentrique, isolé du premier et de l'extérieur.

» Le piston libre est construit sur le même type que celui du manomètre de M. Amagat (1), mais il n'a que 2mm,008 de diamètre et la pression est mesurée très simplement par le poids d'une charge qu'il soulève par l'intermédiaire d'un étrier.

» Ce même piston sert à observer le changement de volume qui permet de constater la fusion. A cet effet, la naphtaline étant à l'état solide, on décomprime à température constante en enlevant un à un des poids de 500gr, par exemple. Chaque fois le piston est soulevé un peu par la dilatation de toute la matière comprise dans l'appareil. Quand la pression de fusion est atteinte, la suppression d'un seul poids produit une ascension très supérieure aux précédentes, et qui n'est plus instantanée; elle dure quelques minutes.

» On note cette pression particulière p et la température t du bain au même instant.

» Je rapporte ici quatorze observations faites sur divers échantillons de naphtaline :

p.	t.	d.	p.	t.	d.
150	86,4	1,0	1135	119,75	0,15
345	93,6	1,2	1500	130,25	— 1,25
675	103,6	— 0,5	1675	138,1	1,25
865	110,9	0,2	1770	138,9	— 0,95
1045	115,25	— 1,45	1775	139,45	— 0,65
1070	117,35	— 0,15	2085	149,6	0,4
1100	117,40	— 1,0	2140	150,6	— 0,25

» Les pressions p sont exprimées en atmosphères. Leur valeur est entachée d'une petite incertitude qui provient de ce que la naphtaline, imparfaitement pure, fond progressivement dans un intervalle moyen de 30 atmosphères. La fusion, observée au dilatomètre, à la pression ordinaire, est également progressive de 79°,9 à 80°,1.

» d est la différence de la température observée t à la température calculée au

(1) Amagat, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIX; 1893.

moyen de l'expression

$$t = 79,8 + 0,0373p - 0,0000019p^2.$$

» On voit que cette loi parabolique traduit les observations de manière satisfaisante. Le coefficient de p^2 étant très petit, l'élévation de la température de fusion est presque proportionnelle à la pression [1].

» J'ai étudié en 1897 quelques corps au moyen d'un procédé, peut-être imparfait, mais très simple. Deux branches d'un tube de verre capillaire fermé plongent dans deux bains de températures différentes. L'une contient de la naphtaline, l'autre le corps étudié. Le reste du tube est plein de mercure, de sorte que la pression s'élèvera quand le tube sera chauffé en partie. Pendant que les températures de l'un des bains varie lentement, on observe à travers le verre, par le changement de volume et d'apparence, la fusion dans une branche et simultanément la solidification dans l'autre branche. On détermine ainsi les températures de fusion des deux corps à une même pression qu'il n'est pas besoin de mesurer, puisque la loi de fusion de la naphtaline est connue.

» Voici quelques résultats :

Naphtylamine α.

p	1	515	900
t	48,5	60,5	68,3

Diphénylamine.

p	1	355	670
t	52	62,5	70,5

Paratoluidine.

p	1	280	430	570	730
t	39	50,8	55	59,5	64

» L'incertitude de ces chiffres ne dépasse pas un degré ou 30 atmosphères.

» En représentation graphique les points observés sont à peu près en ligne droite, à l'exception du premier pour la paratoluidine.

» Ces résultats ne confirment point l'existence des maxima que M. Da-

---

(1) M. Barus (*American journal of Science*, 3e série, t. XLII, p. 125; 1891) a déterminé les pressions correspondant à 83°, 90°, 100°, 117° et 130°. Elles s'écartent peu de cette loi, pas au delà de 50 atmosphères.

mien [1] et M. Demerliac [2] ont cru pouvoir assigner aux températures de fusion de ces corps. Toutes les températures ici mentionnées sont très supérieures à ces prétendus maxima. L'observation de cristaux bien figurés à ces températures ne laisse aucun doute. Elle peut se répéter plus simplement en enfermant le corps seul dans un tube capillaire que l'on chauffe. Il se comprime et reste en partie cristallisé [3]. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxydes de sodium*. Note de M. DE FORCRAND.

« L'étude des oxydes anhydres des métaux alcalins a été faite anciennement par Davy et par Gay-Lussac et Thenard, puis reprise il y a quelques années par Vernon-Harcourt. M. Békétoff y a ajouté la chaleur de formation du Na^2O. Malgré l'autorité de ces noms, il est difficile, lorsqu'on se reporte aux Mémoires de ces savants, de considérer leurs résultats comme complets et définitifs.

» J'ai repris ces recherches, en suivant une marche analogue à celle que recommande Vernon-Harcourt : combustion directe du métal dans l'air sec et décarbonaté. La présente Note est relative au sous-oxyde et au bioxyde du sodium.

» Je fais fondre, à chaque opération, une vingtaine de grammes de sodium dans une cornue de verre tubulée, adaptée à un grand ballon tubulé refroidi, tout l'appareil étant traversé par un courant lent d'air sec et privé d'anhydride carbonique.

» Un peu au-dessus du point de fusion, le sodium se recouvre, ordinairement sans s'enflammer, d'une couche grise qui bientôt se soulève par place et forme des arborescences volumineuses grises. On peut arrêter l'expérience après cette première période, lorsque cette substance n'augmente plus de volume et ne change pas encore d'aspect.

» Si on la prolonge, la matière grise s'enflamme dans le courant d'air, et cette combustion vive est accompagnée de deux phénomènes :

» 1° Production de vapeurs blanches qui se condensent très difficilement et en partie seulement dans la cornue et dans le ballon ;

---

(1) DAMIEN, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 785 ; 1891.

(2) DEMERLIAC, *Thèse*, 1898, et *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1117 ; 1896, et t. CXXIV, p. 75 ; 1897.

(3) M. HEYDWEILLER (*Wied. Ann.*, t. LXIV, 1898, p. 725) a aussi réalisé par ce procédé qualitatif des expériences qui lui font mettre en doute les observations des auteurs précités.

» 2° A mesure que la combustion de la matière grise se poursuit, elle se transforme en une substance jaunâtre, poreuse, qui conserve sa forme et qui, par refroidissement, devient presque complètement blanche.

» J'ai fait un grand nombre de fois cette expérience, et j'ai séparé et analysé les produits suivants :

» 1° *Matière grise formée au début.* — C'est un sous-oxyde de sodium, dont l'existence avait été d'abord annoncée, puis contestée. Sa formule est Na^3O.

» Mais il est impossible de l'obtenir pur, sans mélange, soit de sodium métallique, soit de protoxyde Na^2O ou de bioxyde Na^2O^2.

» J'ai pris le parti d'arrêter l'oxydation alors qu'il reste encore beaucoup de sodium non attaqué, et de détacher, en brisant la cornue, la couche superficielle.

» L'analyse a donné :

			Calculé pour Na^3O.	Calculé pour $Na^3O + \frac{1}{7}Na$.
Na dosé	par l'alcalimétrie....	81,88	81,18	81,88
	à l'état de sulfate....	81,96		
H dégagé par l'action de l'eau (pour $0^{gr},1512$ de matière)...		$22^{cc},05$	19,62	21,84

» C'est donc bien un sous-oxyde Na^3O, mélangé seulement de $\frac{1}{7}$ de Na. L'échantillon analysé contenait 96,26 pour 100 de Na^3O. Ce corps est gris, poreux, d'aspect homogène. Il n'absorbe pas rapidement la vapeur d'eau, mais peu à peu l'oxygène de l'air, en devenant de plus en plus blanc et passant à l'état d'oxydes supérieurs. Projeté dans l'eau, il fournit un dégagement très violent et instantané d'hydrogène pur.

» 2° *Matière blanche condensée dans le ballon réfrigérant, ou neige sodée.* — C'est un corps extraordinairement léger; on n'en recueille que quelques grammes, en réunissant plusieurs opérations. Il est extrêmement avide d'eau, comme la neige phosphorique qu'il rappelle par son aspect.

» Son analyse a donné 58,13 pour 100 de Na (au lieu de 58,97 pour la formule Na^2O^2). C'est donc du bioxyde de sodium.

» 3° *Matière blanche tapissant l'intérieur du col et du dôme de la cornue.* — Elle se détache en feuilles minces qu'on enferme rapidement dans des flacons secs, opération toujours beaucoup trop longue et pendant laquelle il se fixe toujours quelques centièmes d'eau. Pour cette raison, le dosage du sodium n'est pas suffisant, et il donne des nombres variables (de 55 à 58 pour 100 de sodium au lieu de 58,97). Il faut compléter l'analyse en mesurant l'oxygène dégagé par l'action de l'eau, et celui qui reste dans l'eau à l'état d'eau oxygénée (ou de dissolution de Na^2O^2). Ce dosage se fait aisément au moyen d'un appareil analogue à l'uréomètre Regnard. Voici les résultats d'une de ces analyses complètes :

	Trouvé.	Calculé pour Na^2O^2.
Na..................................	56,08	58,97
O correspondant pour former Na^2O....	19,50	20,51
O en excès..........................	19,16	20,51
H^2O par différence..................	5,26	0,00

» Ce corps a donc pour formule $Na^2O^2 + 0{,}24\,H^2O$. Il contient 95 pour 100 de Na^2O^2. C'est donc encore du bioxyde de sodium.

» 4° *Matière légèrement jaunâtre, qui reste dans la cornue.* — C'est la plus abondante. Lorsqu'on l'analyse on y trouve toujours un peu d'eau, comme pour le produit précédent. En outre, la richesse en sodium est très variable. Voici les résultats des deux essais :

	Échantillon A.	Échantillon A'.
Na	64,24	60,18
O correspondant	22,34	20,93
O en excès	9,30	11,46
H^2O par différence	4,12	7,43

ce qui correspond aux formules suivantes :

A. $Na^2O^{1,415} + 0{,}16\,H^2O$ ou bien $Na^2O^2 + 1{,}3\,Na^2O + 0{,}35\,H^2O$,

B. $Na^2O^{1,55} + 0{,}31\,H^2O$ ou bien $Na^2O^2 + 0{,}9\,Na^2O + 0{,}6\,H^2O$.

» Ce sont des mélanges, en proportions variables, de protoxyde et de bioxyde.

» Ces mélanges, placés de nouveau dans les mêmes conditions et chauffés dans le courant d'air, absorbent une nouvelle dose d'oxygène et passent à l'état de Na^2O^2, comme le prouvent les analyses suivantes :

	Échantillon A' provenant de A.	Échantillon B' provenant de B.
Na	58,49	56,66
O correspondant	20,34	19,71
O en excès	19,80	20,42
H^2O par différence	1,37	3,21

ce qui correspond à

$$Na^2O^2 + 0{,}05\,H^2O \quad \text{et} \quad Na^2O^2 + 0{,}14\,H^2O.$$

» C'est donc bien du bioxyde de sodium contenant de 96,79 à 98,63 pour 100 de Na^2O^2.

» On voit par là que l'action de l'air sec et décarbonaté, sur le sodium chauffé au-dessus de son point de fusion, produit successivement trois oxydes Na^3O, Na^2O, Na^2O^2. Il ne se forme pas de trioxyde Na^2O^3.

» On voit aussi qu'on ne peut songer à isoler par ce procédé l'oxyde intermédiaire ou protoxyde Na^2O, qui serait toujours mélangé de l'un ou de l'autre des oxydes Na^3O ou Na^2O^2. On peut seulement préparer le sous-oxyde Na^3O retenant quelques traces de sodium et le bioxyde retenant quelques traces d'eau. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chlorures de lithium ammoniacaux.* Note de M. J. **Bonnefoi.**

« J'ai annoncé antérieurement ([1]) que les sels haloïdes du lithium formaient avec l'ammoniac et la méthylamine des composés analogues à ceux décrits par Isambert, et j'ai fait connaître quelques résultats, notamment la chaleur dégagée en passant de $LiCl, 2AzH^3$ à $LiCl, 3AzH^3$ ($+11^{Cal},10$), nombre qui concorde avec celui que donne la formule de Clapeyron ($+11^{Cal},09$) appliquée aux tensions de dissociation du corps $LiCl, 3AzH^3$ pour les températures 43°, 50° et 60°.

» J'ai pu depuis compléter l'étude des quatre combinaisons possibles avec le gaz ammoniac et le chlorure de lithium : $LiClAzH^3$, $2AzH^3$, $3AzH^3$ et $4AzH^3$.

» I. $LiClAzH^3$. — Il se forme toutes les fois que l'on fait absorber AzH^3 par LiCl, rigoureusement pur et sec, à une température supérieure à + 85°, à la pression atmosphérique, ou bien que l'on maintient les composés qui suivent à plus de + 85°, en laissant l'ammoniac se dégager.

» Sa chaleur de dissolution (dans 6^{lit} d'eau), vers +15°, est de $+5^{Cal},385$. On en déduit :

$$LiCl \text{ sol.} + AzH^3 \text{ gaz} = LiClAzH^3 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +11^{Cal},842$$

» Les tensions de dissociation ont été mesurées avec soin pour quatre températures :

à + 88°	256^mm
à + 96	367
à +109,2	646
à +119	975

» La formule de Clapeyron permet de faire les calculs suivants :

de 88°	à 96°	+11,869^Cal
de 88	à 109,2	+11,922
de 88	à 119	+11,956
de 96	à 109,2	+11,928
de 109,2	à 119	+11,982

ce qui concorde sensiblement avec le nombre trouvé directement (+11,842).

» II. $LiCl, 2AzH^3$. — Il se produit toutes les fois qu'on fait absorber AzH^3 par

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 771.

LiCl entre +60° et +85°, ou bien en maintenant les composés suivants entre ces deux températures.

» Sa chaleur de dissolution étant de $+2^{Cal},668$ pour 8^{lit}, on en conclut :

$$LiCl \text{ sol.} + 2AzH^3 \text{ gaz} = LiCl, 2AzH^3 \text{ sol.} \ldots \quad +23^{Cal},359$$

» Par suite la différence $+23,359 - 11,842 = +11,517$ mesure la chaleur de fixation de la seconde molécule de AzH^3 sur $LiClAzH^3$.

» Les tensions de dissociation sont :

à +68°,8	373mm
à +77	558
à +83	739
à +89,2	980

ce qui donne, avec la formule de Clapeyron :

de 68°,8 à 77°	+11Cal,628
de 68,8 à 83	+11,643
de 68,8 à 89,2	+11,617
de 77 à 83	+11,546
de 77 à 89,2	+11,583
de 83 à 89,2	+11,601

» III. $LiCl, 3AzH^3$. — Il se forme entre + 20° et + 60°.

» J'ai déjà publié sa chaleur de formation : $+34^{Cal},456$.

» La différence $+34,456 - 23,359 = +11^{Cal},097$ représente la chaleur de fixation du troisième AzH^3.

» Les tensions de dissociation sont :

à +43°	320mm
à +50	473
à +60	790
à +62,2	882
à +65	1011

ce qui donne, avec la formule de Clapeyron :

de 43° à 50°	+11Cal,270
de 43 à 60	+11,070
de 50 à 60	+10,920
de 60 à 62,2	+11,080
de 60 à 65	+11,010

» IV. $LiCl, 4AzH^3$. — C'est le composé saturé [1]. Il se forme au-dessous de +13°.

---

[1] Je n'ai pas obtenu de combinaison $LiCl, 5AzH^3$, même en employant AzH^3 liquide.

» La chaleur de dissolution (pour 12^{lit} d'eau) a été trouvée de $+0^{Cal},292$. On en conclut :

$$\text{LiCl sol.} + 4\text{AzH}^3 \text{ gaz} = \text{LiCl},4\text{AzH}^3 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +43^{Cal},335$$

et

$$\text{LiCl},3\text{AzH}^3 \text{ sol.} + \text{AzH}^3 \text{ gaz} = \text{LiCl},4\text{AzH}^3 \text{ sol} \ldots\ldots \quad +\ 8^{Cal},879$$

ce dernier nombre mesurant la chaleur de fixation de la quatrième molécule de AzH^3.

» J'ai trouvé pour les tensions de dissociation de ce corps :

à 0°	384^{mm}
à + 9	640
à +14,5	850

» La formule de Clapeyron donne :

de 0° à $+9^{\circ}$	$+8,647^{Cal}$
de 0 à +14,5	+8,597
de +9 à +14,5	+8,285

ce qui concorde encore avec le nombre trouvé directement $+8^{Cal},879$.

» On voit, d'après ce qui précède, que les quatre molécules de AzH^3 fixées successivement dégagent :

Pour la première	$+11,843^{Cal}$
Pour la deuxième	+11,517
Pour la troisième	+11,097
Pour la quatrième	+ 8,879

la chaleur dégagée diminuant à mesure que de nouvelles molécules s'ajoutent; en même temps, la stabilité du composé diminue et les tensions deviennent plus grandes pour une même température.

» En outre, la formule de Clapeyron donne constamment des résultats qui concordent avec les données thermochimiques directes. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Dosage du tannin.* Note de M. **Léo Vignon.**

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie une méthode nouvelle de dosage du tannin, basée sur le principe suivant. Étant donnée une solution aqueuse de tannin, cette substance, à l'exclusion des autres corps qui l'accompagnent d'ordinaire (acide gallique, glucose, etc.), est absorbée facilement et sensiblement en totalité par la soie décreusée; il suffit de maintenir le mélange soie-tannin dissous, pendant quatre à cinq heures, à la température de 50° C., et d'employer la soie en grand excès par rap-

port au tannin qui doit être en solution diluée (5^{gr} soie, $0^{gr},1$ tannin environ, dissous dans 100^{cc} eau).

» Le tannin ainsi absorbé peut être dosé par plusieurs procédés :

» *a*. Par pesée directe, en déterminant la différence des poids absolus de la soie avant et après absorption.

» *b*. Par différence, en pesant l'extrait à 110° de la solution de tannin avant et après absorption par la soie.

» *c*. Par différence, en titrant par le permanganate de potassium, avant et après l'action de la soie, la solution de tannin additionnée de carmin d'indigo.

» Dans ce dernier cas, la différence trouvée sur le permanganate est convertie en tannin (acide gallotannique), en appliquant le coefficient d'équivalence de Neubauer, confirmé par Sisley (1^{cc} de solution de permanganate de potassium, à $3^{gr},164$ par litre $\frac{K^2Mn^2O^8}{100}$, correspond à $0^{gr},004155$ de tannin pur).

» Le procédé *a* est long, compliqué et manque d'exactitude. Le second *b*, très simple et très expéditif, donne des résultats suffisants pour la pratique. Le troisième *c* est le plus exact.

» Voici les expériences justificatives de la méthode proposée :

» J'ai effectué des dosages de tannin sur des échantillons de sumac, de galle de chêne, par la méthode nouvelle et par un certain nombre de méthodes anciennes donnant les meilleurs résultats.

» 1. Méthode nouvelle (absorption soie décreusée, titration au permanganate).

» 2. Méthode Aimé Girard (absorption par les cordes à violon, titration au permanganate).

» 3. Méthode Sisley (précipitation du tannin par l'acétate de zinc ammoniacal)

» 4. Méthode nouvelle (absorption soie, pesée des extraits).

» 5. Méthode Aimé Girard (absorption cordes à violon, pesée des extraits).

	Tannin trouvé pour 100 de matière.	
	Sumac 20^{gr} feuilles. 1000^{cc} eau.	Galle 10^{gr}. 1000^{cc} eau.
Méthode 1..........	16,34	52,42
» 2..........	16,34	52,42
» 3..........	16,27	52,03
» 4..........	16,40	52,65
» 5..........	16,50	53,10

» Les résultats sont très concordants, dans les limites d'exactitude des essais techniques.

» La méthode basée sur l'emploi de la soie décreusée devra être appliquée de la façon suivante :

» *Soie.* — Soie décreusée, lavée et rincée à l'eau distillée. On peut la préparer facilement en traitant 20^{gr} de soie grège par deux bains successifs de 500^{cc} d'eau distillée tenant en suspension 50^{gr} de savon blanc. Chaque bain doit agir pendant trente minutes, à l'ébullition. La soie est lissée dans le bain de savon, essorée, tordue après le premier bain, tordue et rincée complètement à l'eau distillée après le deuxième bain pour enlever tout le savon. Pour chaque dosage de tannin, on emploie 5^{gr} de soie environ (pesée à 0^{gr},01 près).

» *Dissolution de tannin.* — On pèse 3^{gr} de tannin à l'éther (contient 86 en moyenne pour 100), 10^{gr} de matières riches (noix de galle à 50 environ pour 100), 20^{gr} de matières moyennes (sumac, écorces de chêne, etc.); on épuise méthodiquement avec de l'eau distillée chaude (60°), on filtre et l'on complète avec de l'eau distillée à 1000^{cc} mesurés à 15° C.

» *Permanganate de potassium.* — Liqueur à 3^{gr},164 $K^2Mn^2O^8$ par litre, vérifiée par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux.

» *Solution d'indigo.* — 20^{gr} de carmin d'indigo surfin en pâte, à 20 pour 100 dans 1^{lit} d'eau.

» *Dosage.* — Soit à doser le tannin dans une galle de chêne : 10^{gr} de galle sont épuisés par 1000^{cc} d'eau (A), 25^{cc} (A) sont étendus à 250^{cc} (B).

» *Titration de l'indigo par le permanganate.* — Dans une capsule de porcelaine de 2^{lit}, on met 1^{lit} d'eau distillée, 50^{cc} de solution d'indigo, 100^{cc} d'acide sulfurique pur, on ajoute ensuite, par une burette à robinet de verre de 50^{cc} divisée en $\frac{1^{cc}}{10}$, la liqueur de permanganate (1 goutte par seconde) en agitant régulièrement jusqu'à décoloration de l'indigo. Soit 22^{cc} de permanganate pour 50^{cc} d'indigo.

» *Titration du tannin en présence de l'indigo.* — 1^{lit} d'eau distillée, 50^{cc} d'indigo, 50^{cc} de tannin, 10^{cc} d'acide sulfurique, on a trouvé pour décoloration :

	cc
Permanganate	40,05
D'où l'on déduit, pour l'indigo	22
Soit, pour le tannin	18,05

» *Absorption du tannin.* — 100^{cc} de la liqueur (B) sont additionnés de 5^{gr} de soie décreusée dans un poudrier de 250^{cc} bouché à l'émeri, et maintenus à l'étuve à 50° pendant cinq heures (pas davantage) en agitant de temps en temps. Après refroidissement, la liqueur tannique baignant la soie est titrée à nouveau par le permanganate.

» *Titration de la liqueur après absorption.* — En présence de l'indigo, 1^{lit} d'eau distillée, 50^{cc} de liqueur épuisée, 50^{cc} d'indigo, 10^{cc} d'acide sulfurique, on a trouvé :

	cc
Permanganate	26,80
D'où l'on déduit, pour l'indigo	22
	4,80

» Le tannin absorbé par la soie correspond à

$$18,05 - 4,80 = 13^{cc},25 \text{ permanganate.}$$

On déduit, pour la teneur pour 100 en tannin (compté en acide gallotannique) de l'échantillon considéré :

$$13,25 \times 1000 \times 0,004155 = 55,05.$$

» Nous avons dit que l'opération pouvait être simplifiée, en perdant un peu de son exactitude, en déterminant l'extrait à 110° avant et après l'absorption, et en calculant le tannin par différence.

» La méthode proposée présente les avantages suivants :

» La matière absorbant le tannin, la soie décreusée, s'obtient très facilement à l'état de pureté : elle est homogène, régulière, inaltérable, elle se pèse et se manie facilement. Les cordes à violon, au contraire, demandent une préparation assez longue; les poudres de peau, irrégulières, cédant à l'eau des matières organiques solubles, ne présentent aucune garantie. L'absorption par la soie s'effectue en cinq heures à 50°, tandis que les cordes et la poudre de peau ne peuvent être employées qu'à froid et pendant trente heures environ.

» Enfin la coloration de la soie, après absorption, permet d'apprécier comparativement le degré de coloration du tannin : cette indication est fort utile pour la teinture et la tannerie. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents.* Note de M. **J.-R. Mourelo.** (Extrait.) ([1]).

« La décomposition, à la température du rouge, de l'hyposulfite et du sulfite de strontium, donne lieu à la formation de produits qui ont été antérieurement examinés.

» En traitant une solution saturée de chlorure de strontium par une solution saturée d'hyposulfite de sodium, j'ai obtenu un précipité blanc qui a gardé toujours du chlorure de sodium, même après être lavé plusieurs fois avec de l'alcool. Le produit de la décomposition de cet hyposulfite de strontium contient donc, outre le sulfure et le sulfate de ce métal, une assez grande proportion de chlorure de sodium, ainsi que

---

([1]) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Centrale des Arts et Métiers, à Madrid.

je l'ai montré. On peut dire la même chose du mélange provenant de la calcination du sulfite de strontium impur.

» Dans les deux cas, la phosphorescence, assez intense, est vert jaunâtre, bien différente de celle qu'offrent les sulfures de strontium obtenus par d'autres procédés. Mais ceux-ci sont plus stables, peut-être à cause de la couche de chlorure sodique fondu qui enveloppe leurs particules et les protège de l'action oxydante de l'air. J'ai gardé, pendant deux et trois mois, les sulfures de strontium obtenus en décomposant par la chaleur le sulfite et l'hyposulfite, sans augmentation sensible dans la quantité de sulfate de strontium qu'ils contenaient au moment de leur préparation.

» L'application de la méthode imaginée par M. Verneuil, au moyen de laquelle il obtint un sulfure de calcium très phosphorescent, m'a donné des résultats qui ne manquent pas d'intérêt.

» Ce procédé comprend deux opérations :

» La première a pour but de préparer de la strontiane impure. Pour cela, 500^{gr} de carbonate de strontium furent arrosés avec une solution aqueuse contenant $6^{gr},90$ de carbonate de sodium et $0^{gr},42$ de chlorure de sodium : la masse, une fois séchée, fut soumise à la chaleur rouge.

» Dans la seconde opération, la strontiane obtenue fut mélangée avec 106^{gr} de soufre et 2^{gr} de sous-nitrate de bismuth, et chauffée pendant quatre heures au rouge vif. Le produit présente une phosphorescence verte, très intense. Il contient du sulfure de strontium, du sulfure de sodium, du sulfure de bismuth, du chlorure de sodium, des traces d'oxyde de bismuth et de sulfate de sodium, et des quantités de sulfate de strontium variables, dépendant de l'accès qu'on a laissé à l'air pendant l'opération. Ce mélange phosphorescent paraît couvert d'une pellicule fondue; il est moins altérable à l'air, quoiqu'il perde en partie sa propriété phosphorescente au bout d'un certain temps.

» ... J'appellerai surtout ici l'attention sur les impuretés dont la présence contribue à la phosphorescence. Dans une masse, relativement grande, de sulfure de strontium, se trouvent des proportions minimes de sulfate de strontium, de sulfure et de chlorure de sodium, de sulfure et d'oxyde de bismuth. Dans ces conditions, la phosphorescence est splendide, et si durable que je garde des sulfures préparés par la méthode de Verneuil, modifiée par moi : après deux années, ils brillent comme le premier jour, quoiqu'ils ne remplissent pas les flacons où ils sont enfermés. Les expériences ont démontré que, dans ce cas, la substance vraiment active est le bismuth à l'état de sous-nitrate; mais son activité même ne se développe qu'en présence des composés alcalins.

» Quant à la proportion, j'ai obtenu les meilleurs résultats à la dose de 2^{gr} de sous-nitrate pour 100^{gr} de carbonate de strontium, avec 2^{gr} de carbonate de sodium et $0^{gr},12$ de chlorure de sodium. Avec des quantités

moindres, on obtient une phosphorescence moins intense; avec des proportions triples, on obtient un produit gris qui n'est plus phosphorescent, même après une longue exposition à la lumière.

» ... Il est, pour moi, bien avéré qu'il est nécessaire de former, en même temps que le sulfure de strontium, d'autres sulfures et du sulfate de strontium en proportions minimes.

» Quant à l'action du carbonate sodique double, il agit d'abord comme fondant; ensuite, quand la température est plus haute, il se transforme en sulfure et exerce une action chimique. Quant au chlorure de sodium, en opérant comme je l'ai fait, il s'en volatilise très peu; la partie restante protège le sulfure contre les oxydations; en outre, il contribue à donner au produit cette structure particulière qui est indispensable pour que la phosphorescence apparaisse. Enfin, le sous-nitrate de bismuth, en raison des modifications qu'il subit au contact du soufre à très haute température, représente, au moins dans le cas du sulfure de strontium, la substance éminemment active, par sa diffusion dans la masse du sulfure. Le sous-nitrate de bismuth, le sulfure de strontium pur ne sont pas phosphorescents par eux-mêmes; le sulfate de strontium ne l'est pas non plus, et cependant leur mélange ou plutôt la dissolution du sous-nitrate et du sulfate dans le sulfure, dans les proportions que j'indique, donne au phénomène son intensité maximum. »

M. **R. Onillon** adresse une formule de résolution pour l'équation complète du quatrième degré.

A 3 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 3 heures et demie.

M. B.